

METHOD FOR REDUCING SHRINKAGE DURING FIRING OF GREEN CERAMIC BODIES

Publication number: JP5503498T

Publication date: 1993-06-10

Inventor:

Applicant:

Classification:

- International: C04B35/622; C04B35/63; C04B35/634; C04B35/64; H01L21/48; H01L23/12; H05K1/03; C04B35/622; C04B35/63; C04B35/64; H01L21/02; H01L23/12; H05K1/03; (IPC1-7): C04B35/00; C04B35/64; H01L23/12; H05K1/03

- European: C04B35/63B; C04B35/634; C04B35/64; H01L21/48B2

Application number: JP19910503529 19910107

Priority number(s): US19900466934 19900118; US19910637639 19910104

Also published as:



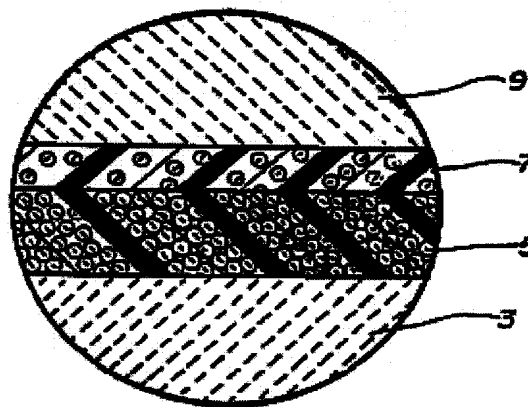
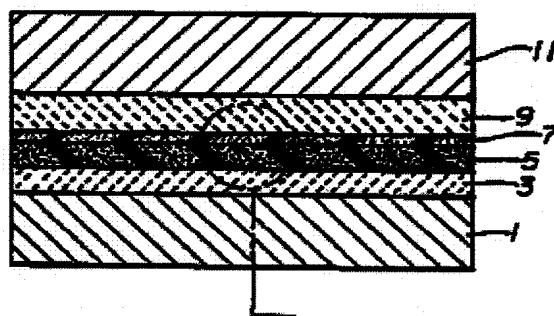
WO9110630 (A)
EP0511301 (A1)
EP0511301 (A0)
EP0511301 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP5503498T

Abstract of corresponding document: **WO9110630**

A method for reducing X-Y shrinkage during firing of green ceramic bodies in which a release layer (7), which becomes porous during firing, is placed upon the ceramic body (5, 3) and the assemblage is fired while maintaining pressure on the assemblage normal to the body surface.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許番号

第 2 6 1 7 6 4 3 号

(45) 発行日 平成9年(1997)6月4日

(24) 登録日 平成9年(1997)3月11日

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|--------|----------|---------------|---------|
| C O 4 B 35/64 | | | C O 4 B 35/64 | Z |
| | 35/622 | 7511-4 E | H O 5 K 1/03 | 6 1 0 B |
| H O 1 L 23/12 | | | C O 4 B 35/00 | G |
| H O 5 K 1/03 | 6 1 0 | | H O 1 L 23/12 | N |

請求項の数 2

(全 1 2 頁)

(21) 出願番号 特願平3-503529

(86) (22) 出願日 平成3年(1991)1月7日

(65) 公表番号 特表平5-503498

(43) 公表日 平成5年(1993)6月10日

(86) 国際出願番号 PCT/US91/00012

(87) 国際公開番号 W091/10630

(87) 国際公開日 平成3年(1991)7月25日

(31) 優先権主張番号 466, 934

(32) 優先日 1990年1月18日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(31) 優先権主張番号 637, 639

(32) 優先日 1991年1月4日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(73) 特許権者 999999999

イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・
アンド・カンパニー

アメリカ合衆国デラウェア州 19898. ウ
イルミントン. マーケットストリート1007

(72) 発明者 イエンセン, リチャード・ハワード

アメリカ合衆国デラウェア州 19808. ウ
イルミントン. クレストラインロード5406

(72) 発明者 ミケスカ, クルト・リチャード

アメリカ合衆国デラウェア州 19808. ウ
イルミントン. ペブルビーチドライブ3407

(74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

審査官 板橋 一隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グリーンセラミック体の焼成中の収縮を減少させる方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 a. 揮発せしめる固体ポリマー結合剤中に分散させたセラミック固体および焼結しうる無機結合剤の微粉碎粒子の混合物を含むグリーンセラミック体を用意し;

b. グリーンセラミック体の表面に、下記非金属無機固体を基準にして少なくとも10容量%の揮発せしめるポリマー結合剤を含む揮発せしめる有機媒質中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子を含む可撓性剥離層を適用し、但し焼結しうる無機結合剤の浸透は50 μ m以下であり、ここで浸透は式

$$l^2 = \frac{tr(1 - \rho) 2 \gamma_{LV} \cos \theta}{10 \eta_L}$$

(式中、t は時間であり、r は気孔通路半径であり、

2

(1 - ρ) は多孔質層の密度であり、γ_{LV} は液体/蒸気界面エネルギーであり、cos θ は固体液体接触角であり、η_L はガラス液体の粘度である)

により定められる、グリーンセラミック体の焼結しうる無機結合剤成分の剥離層材料中への浸透の長さ l であり;

c. 剥離層の露出面に垂直な一方向圧力を維持しつつ、集積体を、グリーンテープおよび剥離層の両方からのポリマー結合剤の揮発と、焼結テープの放射方向バルク流れを生じさせることなしのグリーンテープ中の無機結合剤の焼結と、剥離層中に相互連通多孔性の形成とを行うに充分な温度および時間で焼成し;

d. 焼成した集積体を冷却し;

e. 冷却した集積体から圧力を解放し;そして

f. 焼結したセラミックグリーンテープの表面から多孔

質剥離層を除去する

順次工程を含む、グリーンセラミック体の焼成中のX-Y収縮を減少させる方法。

【請求項2】グリーンセラミック体またはグリーンテープの少なくとも1つの表面が導電性パターンを含む請求項1の方法。

【発明の詳細な説明】

関連出願の交叉参照

本出願は1989年1月10日出願の係属中の特許出願S. N. 07/295, 803号の一部継続出願である。

発明の分野

本発明はセラミック体の焼成中の平面収縮を実質的に減少させるかまたは制御し、そして変形を減少させる方法に関する。

発明の背景

相互接続回路板は電気的および機械的に相互接続された多数の極めて小さい回路素子からの電子回路またはサブシステムを物理的に実現したものである。これら種々の型の電子要素を一つのコンパクトパッケージ中でそれらが物理的に隔離されそして互いに隣接して装着され、および電気的に互いに接続されおよび／またはパッケージから延びる共通結線に接続されうような配置で結合することがしばしば望ましい。

複雑な電子回路は一般に回路が絶縁誘電体層により隔離された導体の数層から構成されることを必要とする。誘電性層は誘電体を貫通するバイア (via) と呼ばれる導电路により面間で相互接続される。このような多層構造は回路をよりコンパクトにしうる。

多層回路を製作する一つの周知の方法は、多数のセラミックテープ誘電体上に導体を印刷し、異なる導体層を相互接続するための誘電体層を貫通して延びる金属化バイアを設け、これら多数のセラミックテープを同時焼成することによって行なわれる (Steinbergの米国特許4,654,095号参照)。テープ層を位置を合せて積重ね、所定の温度および圧力で一緒にプレスしてモノリシック (一体) 構造とし、これを昇温で焼成して有機結合剤を追出し、誘電性金属を焼結しそして誘電体を緻密化する。この方法は古典的“厚膜”法に対し、焼成が1回しか必要でなく、加工時間および労力が減少し、そして導体間の短絡を起しうる易動性金属の拡散が制限されるので、利点を有する。しかしこの方法は焼成で起る収縮の量を制御し難いという欠点を有する。この寸法不確実性は大きい複雑な回路において特に望ましくない、そして以後の組立操作中に位置ずれを生じうる。

拘束焼結、言いかえると外力適用下でのセラミック体の焼成は、セラミック部品の気孔率の低減および形状

(寸法)の制御の両方のための周知方法である (Takeda等、米国特許4,585,706号; Kingery等、Introduction to Ceramics, 502-503頁、Wiley出版、1976年参照)。単純な型中でのセラミック回路の拘束焼結は、部品が型に

付着する、および／または部品と型との間で交叉汚染が起る傾向があるため困難とされている。更に、有機結合剤の燃焼による追出し中にセラミック部品の表面に拘束力が適用されることは、揮発物の逃散を制限し、不完全な追出しおよび／または変形を起しうる。型へ付着することなしに、型との交叉汚染なしに、そして燃焼による追出し中に揮発物の逃散を制限することなしに、セラミック回路を拘束焼結しうる方法が確立されれば、最終回路の寸法不確実性を大幅に排除でき、そしてプロセスの諸工程を単純化または省略できるであろう。その方法がセラミック回路の外表面上の導電性金属路の同時焼成を可能にするなら、利点はより一層大きいであろう。

Flaitz等 (欧州特許出願0 243 858号) は上記難点を回避する3つのアプローチを記載している。第1のアプローチでは、拘束を部品の外縁 (周囲) にのみ適用して、揮発物の自由逃げ路および酸素の流入路を提供する。第2のアプローチでは、共伸縮性多孔板を使用するかまたは焼結すべき部品の1つまたは複数の表面に空気ベアリング (air-bearing) 力を適用することにより、焼結すべき部品の全表面に共伸縮力を適用する。第3のアプローチでは、加熱サイクル中に焼結または収縮せずそして基材の収縮を妨げる多孔質組成物からなる接触シートの使用により、焼結する物体に摩擦力を適用する。接触シートの組成は、シートが焼成中多孔質のままであり、セラミックに融着せず、焼結サイクル中に収縮または膨張しないような熱安定性を有し、そして連続的機械的結着性／剛性を有するようによばれる。接触シートは焼結サイクル中それらの寸法を維持し、従ってセラミック部品の収縮を制限する。接触シートを焼結すべき物体に積層後、追加の荷重を使用せずに焼結を行なう。

発明の要約

第1の態様として本発明は、

- a. 揮発させうる固体ポリマー結合剤中に分散させたセラミック固体および焼結しうる無機結合剤の微粉碎粒子の混合物を含むグリーン (未焼成) セラミック体を用意し;
- b. グリーンセラミック体の表面に、下記非金属無機固体を基準にして少なくとも10容量%の揮発させうるポリマー結合剤を含む揮発させうる有機媒質中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子を含む可撓性剥離層を適用し、但し焼結しうる無機結合剤の浸透は50 μ m以下であり;
- c. 剥離層の露出面に垂直な一方向圧力を維持しつつ集積体を、グリーンセラミック体および剥離層の両方からのポリマー結合剤を揮発させ、焼結体の放射方向バルク流れを生じさせることなしにグリーンセラミック体中の無機結合剤を焼結させそして剥離層通に相互連通多孔性の形成を行なうのに十分な温度および時間で焼成し;
- d. 焼成した集積体を冷却し;
- e. 冷却した集積体から圧力を解放し;そして

f. 焼結したセラミック体の表面から多孔質剥離層を除去すること、
の順次工程を含む、グリーンセラミック体の焼成中のX-Y収縮を減少させる方法に関する。

第2の態様について本発明は、揮発させる固体ポリマー結合剤中に分散させたセラミック固体および焼結しうる無機結合剤の微粉碎粒子の混合物を含むセラミックグリーンテープの表面に揮発させる固体ポリマー結合剤中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子を含む付着性剥離層を付着させることからなる複合セラミックグリーンテープに関する。

更に他の態様において本発明は、セラミックグリーンテープの少なくとも1つの表面に揮発性有機溶剤に溶解した、固体ポリマー結合剤を揮発させる有機媒質中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子を含む剥離層を適用し、そして有機溶剤を蒸発により除去する順次工程からなる、複合セラミックグリーンテープの製造方法に関する。

従来技術

EP 0 87 105 868.1, Flaitz等。

この特許はz方向の拘束力を用いてグリーンセラミックMLC基材の焼成中のx-y変形、反りおよび収縮を妨げる拘束焼成法に関する。セラミックの収縮を物理的に制限するために、焼成前にセラミック物体の表面に多孔性の、剛性グリーンセラミックの熱安定性接触シートを積層する。接触シートは焼結サイクル中それらの機械的結着性および寸法安定性を維持し、そして焼成されたシートを研磨または掻取により基材表面から除去する。

米国特許4, 585, 706, Takeda等。

この特許は窒化アルミニウムで作られた物体を、その物体の熱伝導性を高めるためにホット (1600~2000℃) プレスで一軸圧縮 (>100kg/cm²) する拘束焼結に関する。この特許は、これらの条件下で焼結を行なうと、物体は圧縮軸の方向にのみ収縮し、焼結した製品は高い寸法正確度および通常の加圧焼結法により得られるよりも高い機械的強度を有する結果となることを教示している。

米国特許4, 521, 449, Arnold等。

この特許はくぼみ線により結ばれそして導電性金属ペーストで充填されたパッド領域および表面バイアを含むグリーンセラミックシートの焼結を促進するためにセラミック材料の誘電体層を使用することを教示している。焼成後、それら要素を適当な金属で被覆してそれらを導線取付のためにはんだ濡れ性にする。発明者等は有意な(17%) 基材収縮および焼成したセラミック材料に典型的なゆがみを適合させるために後金属化が必要なことを認めている。

米国特許4, 340, 436, Dubetsky等。

この特許はグリーンガラスセラミック積層品上に不活性、共伸縮性非付着性の、除去しうる軽量平面板を載せ

て、焼成中にガラスが融合温度に達した時の横方向x-y収縮および変形を制限することを開示している。発明者等は積層品上への約0.012ないし約0.058 lbs/in²の平面板圧力が高い平面性および横方向寸法完全性を生じたと報告している。

図面の簡単な説明

図面は4つの図からなる。第1図は剥離層を基材の1つの層に取付ける請求した方法を実施する前の本発明の種々の構成要素の配置を示す概略図である；第2図は剥離層を基材の両面に取付ける請求した方法を実施する前の本発明の種々の構成要素の配置を示す概略図である；第3図は本発明の方法の個々の工程を示す概略図である；そして第4図は無機結合剤浸透と粘度および濡れ角(wetting angle)との相関を示すグラフである。

発明の詳細な記述

全般

本発明の一般的目的はグリーンセラミック内の焼成中のX-Y収縮を減少させる新規で改良された方法を提供することである。本発明の好ましい適用は、導体、抵抗体等を包含する慣用の導電性金属化および誘電体グリーンテープを使用してバイア穿孔および印刷の間に決定された回路特徴寸法が焼成の間実質的に維持されるような仕方でセラミック多層回路を製造することである。従って本発明の方法は、セラミック部品の寸法不確実性の原因の多くを消滅させるので、および寸法誤差および位置ずれを回避するに必要な回路開発および製造工程の多くを省略することで、一層経済的である。

焼成サイクル中に、有機結合剤の揮発後、テープの無機成分は充分な温度に加熱された時焼結を受ける。焼結中、粒子-多孔質テープは、多孔質微粒結晶質および非結晶質材料に通常みられる構造変化をうける。粒径の増大があり、気孔形状の変化があり、そして気孔の寸法および数の変化がある。焼結は著しく気孔率の低下を生じそして粒子圧縮体の緻密化をもたらす。

本発明の中心は、セラミック回路層の1つまたは複数の表面に適用して、焼成中回路の平面に垂直な拘束力が加えられることを可能にするセラミック剥離テープの使用である。剥離テープはいくつかの機能に役立つ：

(1) それは焼結する部品の平面における収縮を排除するのを助ける均一な高摩擦接触層を提供することにより拘束プロセスを助ける；(2) それは拘束ダイの一軸荷重を部品の表面に均一に分配する。一軸荷重は収縮排除を助けるために、および剥離層を焼成する部品と緊密に接触させておくために適用される；(3) それは焼結前のセラミックグリーンテープの揮発成分の逃げ路を提供する；(4) それはセラミック回路と拘束ダイとの間の汚染を防止する；および(5) それはセラミック回路をプレス板との接触から隔離するので、拘束ダイからのセラミック回路のきれいな剥離を提供する。或場合にはそれは最上表面の金属化路に損傷を生ずることなくそれを

同時焼成することを容易にする。

剥離層が上記機能を効果的に行なうためには、焼成されるセラミック部品からのガラスがプロセス中に剥離層に実質的に浸透またはそれと相互作用してはならない。ガラスの剥離層中への過度の浸透は、焼成部品からの剥離層の除去を妨げ、そしてもし大量の剥離材料が最終焼成部品に付着するようなことになるとセラミック基材の性質に悪影響を及ぼすようである。誘電体用のガラス組成物を選ぶ場合、2つの一般的要件を考慮すべきである。第一に、誘電体基材中のガラスは誘電体の要件（即ち誘電率、気密性、焼結性等）を満たすべきであり、そして第二に、ガラスの組成は剥離層中へのガラス浸透を*

$$\frac{dl}{dt} = \frac{D \Delta P}{\eta_L l}$$

（式中、Dは多孔質媒質の透過度であり、 ΔP は浸透推進圧力であり、 l は時間 t における媒質中への液体の浸透の長さであり、そして η_L は液体の粘度である）により定義される剥離層中への無機結合剤の浸透速度 dl/dt を予測するためにダーシーの法則に基づいて展開させた。

式（1）は、浸透方向の圧力勾配 ∇P が浸透距離間の圧力変化即ち $\Delta P/l$ に非常に近接していると仮定すれば有効である。

多孔質媒質中の気孔通路の半径 r を考慮にいれてKoze※

$$\Delta P = \frac{2 \gamma_{LV} \cos \theta}{r} + P_a \quad (3)$$

（式中、 $2 \gamma_{LV} \cos \theta / r$ は毛細管圧力であり、 P_a は外部差圧（存在するなら）であり、 γ_{LV} は液体蒸気界面エネルギーであり、そして $\cos \theta$ は固体液体接触角である）として定義される。拘束焼結では P_a 単位面積当り適用さ★

$$l^2 = \frac{tr(1-\rho)(2\gamma_{LV}\cos\theta + P_a r)}{10\eta_L} \quad (4)$$

となる。実際には P_a は毛細管圧力よりかなり小さく従っ☆ ☆て式（4）は

$$l^2 = \frac{tr(1-\rho)2\gamma_{LV}\cos\theta}{10\eta_L} \quad (5)$$

と表わすことができる。

一定の推進圧力下の或与えられた物体で、浸透の深さは時間の平方根に比例する。式（5）を導出するいくつかの方法が該文献中に示されている。実際の拘束焼結の場合、多孔質媒質は剥離層でありそして粘性液体は焼成される基材中のガラスである。実際には、時間のほかにガラスの粘度、剥離層材料上のガラスの接触角、剥離層の気孔率および気孔半径を調節して所望の浸透度を与えることができる。また、多少とも反応性の雰囲気中で焼結することにより、液体／蒸気界面エネルギーを変えることができることも認めうる。第4図は種々の接触角に

*抑制するようなものであるべきである。浸透抑制は、後記のように、ガラス粘度、濡れ角等のような変数を調節することにより部分的に制御される。

多孔質媒質中への液体の流れの解析をガラス浸透現象の研究に用いることができ、そしてこの解析はプロセスの洞察を与える。この解析を前記誘電体用に述べたガラス要件と関連したガラス組成物選択の指針として用いることができる。以下の解析において、多孔質媒質は剥離層であり、そして液体は焼成される誘電体中のガラスである。

解析は多孔質床中への粘性流体の浸透、特に本発明の関係においては

$$(1)$$

※nyおよびCarmenはA. E. Scheidegger, The Physics of Flow Through Porous Media (MacMillan Co., 1960年, 68～90頁) において、透過度Dは

$$D = r^2 (1 - \rho) / 20 \quad (2)$$

（式中、 $\rho = \rho_B / \rho_S$ はガラスの固体率であり、ここで ρ_B は嵩密度、 ρ_S は理論密度である）と表わすことができることを示している。

ΔP は液体を多孔質媒質中へ押し入れるように作用する推進圧力であり、そして

★れる拘束荷重である。

式（2）を式（1）中に代入しそして代入された式を積分すると

40 おける $t=30$ 分での浸透をガラス液体粘度（ η_L ）の函数としてプロットしたものである。蒸気のように半径（ r ）、多孔質層密度（ $1-\rho$ ）および液体／蒸気界面エネルギー（ γ_{LV} ）も浸透を変えるのに使用しうる。

式（5）および第4図の相関により示されるように、浸透は無機結合剤の粘度および接触角から予測でき、従ってこれら2つの変数の調節により制御しうる。ここで使用する用語“浸透”は上記相関法により定められるグリーンセラミック体の焼結可能無機結合剤成分の浸透値を指す。

50 剥離テープは標準的セラミックグリーンテープ流し込

み法により製造された揮発せうる有機媒質中に分散した非金属無機固体の微粉碎粒子を含む。剥離テープ中の無機固体の低い焼結速度は、剥離テープ中の相互連通多孔性を、焼成されるグリーンセラミック部品および剥離テープの両方から揮発物および他のガスを逃がす通路として保存する。剥離テープの露出面に垂直な一方向圧力を維持しつつ、集積体を剥離テープおよびグリーンテープの両方から有機結合剤を揮発させそしてグリーンテープ中の無機結合剤を焼結するに十分な温度および時間で焼成する。焼成中適用される一方向圧力は、拘束／剥離層と焼成されるセラミック部品の接触を保って効果的にあらゆる収縮を回路の平面に垂直な方向に起させてグリーン部品の元のX-Y回路寸法を保存するに十分な大きさである。グリーンテープ層の完全焼結後、集積体を冷却しそして拘束ダイから取出す。次に剥離テープを仕上がり部品の表面から、導電路に悪影響または損傷を与えることなく除粉（ダスチング）または軽い搔取操作により除去しうる。

焼結サイクル中、剥離層および焼結すべき物体からの有機結合剤の揮発度、剥離層は外部拘束力により所定の場所に保持された無機粉末の非剛性層として存在する。焼成前にグリーンテープの形で剥離層を適用することは、粉末のゆるい層がセラミック部品の表面上に均一に分布することおよび焼成された部品の表面が極めて平滑であることを保証する。

本発明の方法は予備焼成された耐火物裏張基材を用いるかまたは用いないセラミック回路の製造に使用しうる。裏張は金属化してもしなくてもよく、金属化した場合それを予備焼成してもしなくてもよい。裏張基材を使用する場合、グリーンテープ回路層を予備焼成基材上に置き、次に剥離層を置く。次に集積体全体を焼成のために拘束ダイまたはプレス中に置く。裏張基材を使用しないなら、剥離テープの層をグリーンテープ回路層の最上および最下の両面上に置く。

複合グリーンテープ構造の隣接表面が非常に多孔質の圧板により押される場合には、より厚い剥離テープ層かまたは複数のテープ層を適用して圧板の大きい孔中にガラスが侵入するのを防ぐことができる。焼結完了時極めて平滑な表面の部品が得られる。圧板は揮発有機媒質の逃散を許容するに十分な多孔度を有するのが好ましい。

更に、複数層、典型的には3または4層の剥離テープは金属化部品の積層および焼成中により良好な“クッション作用”または圧力分布を与え、それにより金属化路に近い領域での亀裂発生を制限することが実験により示された。

セラミック固体

本発明で使用するグリーンセラミック体中のセラミック固体の組成も、該固体が系中の他の物質に対し化学的に不活性でありそしてセラミック体の無機結合剤成分に対して適当な物理的性質を有する限り、それ自身直接

臨界的ではない。

セラミック体中のセラミック固体に重要な基本的物理的性質は、（1）それらが無機結合剤の焼結温度よりも充分高い焼結温度を有すること、および（2）それらが本発明の焼成工程中に焼結を受けないことである。従って本発明の関係において用語“セラミック固体”は、それらが本発明の実施中にさらされる焼成の条件下で本質的に焼結を受けない無機物、通常酸化物を指す。

従って上記基準によれば、グリーンテープのセラミック固体成分として事実上いかなる高融点無機固体も使用しうる。例えばBaTiO₃、CaTiO₃、SrTiO₃、PbTiO₃、CaZrO₃、BaZrO₃、CaSnO₃、BaSnO₃、Al₂O₃、炭化珪素のような金属炭化物、窒化アルミニウムのような金属窒化物、ムライトおよび藍晶石のような鉱物、ジルコニアおよび種々の形のシリカといった物質である。高軟化点ガラスも、それらが充分に高い軟化点を有するなら、セラミック成分として使用しうる。多くの場合、セラミック成分はその誘電性および熱膨張の両方の性質に基づいて選択しうる。従ってセラミック成分を適用する基材の熱膨張特性と調和させるために前記物質の混合物を使用してもよい。

無機結合剤

本発明で使用するセラミック体中に使用しうる無機結合剤の組成は、それが系中の他の物質に対し化学的に不活性でありそしてセラミック体中のセラミック固体および剥離層中の非金属固体に対して適当な物理的性質を有する限り、それ自身直接臨界的ではない。

特に、焼成中のセラミック体の無機結合剤成分の剥離層中への浸透が50 μmを超えない、そして好ましくは25 μmを超えないことが重要である。浸透が約50 μmを超えると、剥離層の除去が困難になるようである。焼成は通常ピーク温度800～950℃、ピーク温度での時間少なくとも10分で行なわれるが、本発明はこれら温度に限られるものではない。

本発明の方法で使用するグリーンセラミック体中の無機結合剤に好ましい基本的物理的性質は、（1）それがセラミック体中のセラミック固体のそれよりも充分に低い焼結温度を有すること、（2）それが採用焼成温度で粘稠相焼結を受けること、および（3）無機結合剤の濡れ角および粘度が、焼成中にそれが剥離層中へあまり浸透しないようなものであることである。

無機結合剤、通常はガラスの濡れ特性は、剥離層中に含まれる無機固体の平滑平面上での焼結無機結合剤の接触角を測定することにより定められる。この方法は後記する。

無機結合剤が少なくとも60°の接触角を有すれば、本発明で使用するに充分に非濡れ性であると決められる。しかしガラスの接触角は少なくとも70°であるのが好ましい。本発明の方法に関しては、接触角が大きい程剥離層の剥離性が良好である。

セラミックグリーンテープの無機結合剤成分が、通常
そうであるように、ガラスである場合、それは焼成条件
下で結晶化性かまたは非結晶化性ガラスであることがで
きる。結晶化性ガラスが、焼成中に流れを起す傾向が小
さくそして従って剥離層中へ移行する傾向が小さいので
好ましい。

無機結合剤の粘度および粘度分布も狭い範囲で臨界的
ではなく、そして粒子は通常0.5ないし20 μ mの寸法で
ある。しかし、無機結合剤の50%点（これは大きい粒子
と小さい粒子の双方の等重量部として定義される）がセ
ラミック固体のそれと等しいかまたはそれより小さいの
が好ましい。焼結温度は無機結合剤のセラミック固体に
対する比と直接的関係にあり、そして無機結合剤のガラ
ス転移温度（T_g）および粒度と逆行関係にある。

本発明の方法で無機結合剤として使用するためのガラ
スは、所望の成分酸化物を所望の割合で混合しそして混
合物を加熱して溶融物を形成させるといった慣例的ガラ
ス製造技法により製造される。当該技術分野で周知のよ
うに、加熱は溶融物が完全に液状且均質になるようなピー
ク温度および時間で行なわれる。ここでは、諸成分を
ポリエチレン瓶中でプラスチック球と振とうして予備混
合し、次に白金のつぼ中で所望温度で溶融させる。溶融
物をピーク温度で1ないし1 $\frac{1}{2}$ 時間加熱する。次に溶融
物を冷水中に注入する。急冷中の水の最高温度は、水対
溶融物の比を増大させることによりできるだけ低く保
つ。粗製フリットを水から分離後、空气中で乾燥するか
またはメタノールでの洗浄で置換することにより残留水
を除く。次に粗製フリットをアルミナ容器中でアルミナ
球を用いて3～5時間ボールミルにかけける。フリットの
アルミナ汚染はX線回折分析の観察しうる限度内にはな
い。

ミルから粉碎されたフリットスラリーを取出した後、
過剰の溶剤を傾瀉により除き、そしてフリット粉末を室
温で空気乾燥する。次に乾燥粉末を325メッシュ篩を通
してスクリーニングして大きな粒子を除く。セラミック
固体と同様に、無機結合剤は10m²/gより大きくない表面
積対重量の比を有すべきでありそして粒子の少なくとも
75重量%は0.3～10 μ mの粒度を有すべきである。

ポリマー結合剤

ガラスおよび耐火無機固体を分散させる有機媒質は、
場合により可塑剤、剥離剤、分散剤、離型剤、防汚剤お
よび湿潤剤のような他の物質を溶解含有してもよいポリ
マー結合剤からなる。

より良い結合効率を得るために、90容量%のセラミッ
ク固体に対し少なくとも5重量%のポリマー結合剤を使
用するのが好ましい。しかし、80重量%のセラミック固
体中に20重量%より多くないポリマー結合剤を使用する
のが更に好ましい。これらの限度内で、熱分解により除
去しなければならない有機物の量を減らして焼成による
収縮の低減を与えるより良好な粒子充填を得るために、

固体に対してできるだけ少量の結合剤を使用するのが望ま
しい。

過去に、グリーンテープ用結合剤として種々のポリマ
ー物質が用いられた：例えばポリ（ビニルブチラ
ール）、ポリ（酢酸ビニル）、ポリ（ビニルアルコ
ール）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキ
シエチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロ
ースのようなセルロース系ポリマー、アタクチックポリ
プロピレン、ポリエチレン、ポリ（メチルシロキサン）、
ポリ（メチルフェニルシロキサン）のような珪素ポリマ
ー、ポリスチレン、ブタジエン/スチレンコポリマー、
ポリスチレン、ポリ（ビニルピロリドン）、ポリアミ
ド、高分子量ポリエーテル、エチレンオキシドとプロピ
レンオキシドのコポリマー、ポリアクリルアミド、およ
びポリアクリル酸ナトリウム、ポリ（アクリル酸低級ア
ルキル）、ポリ（メタクリル酸低級アルキル）のような
種々のアクリルポリマーおよびアクリル酸低級アルキル
およびメタクリル酸低級アルキルの種々のコポリマーお
よび多元ポリマー。メタクリル酸エチルとアクリル酸メ
チルのコポリマーおよびアクリル酸メチルとメタクリル
酸メチルとメタクリル酸のターポリマーが以前に流し込
み成形材料用結合剤として使用された。

より最近では、Usalaは米国特許4,536,535号において
0～100重量%（%wt）のメタクリル酸C₁₋₈アルキル、1
00～0%wtのアクリル酸C₁₋₈アルキルおよび0～5%wt
のアミンのエチレン型不飽和カルボン酸の相溶性多元ポ
リマーの混合物である有機結合剤を開示している。該ポ
リマーは最少量の結合剤と最大量の誘電体固体の使用を
可能にするので、それらの使用は本発明の誘電体組成物
で好ましい。この理由から、上記Usalaの特許の開示を
参考のためここに組入れた。

しばしば、ポリマー結合剤は、結合剤ポリマーのガラ
ス転移温度（T_g）を低下させるに役立つ可塑剤をも結合
剤ポリマーに対して少量含有する。可塑剤の選択は勿論
主として、変性されなければならないポリマーにより決
められる。種々の結合剤系中に使用された可塑剤にはジ
エチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフ
タレート、ブチルベンジルフタレート、アルキルホスフ
ェート、ポリアルキレングリコール、グリセリン、ポリ
（エチレンオキシド）、ヒドロキシエチル化アルキルフ
ェノール、ジアルキルジチオホスホネートおよびポリ
（イソブチレン）がある。これらの中で、ブチルベンジ
ルフタレートが比較的低濃度で効果的に使用しうるの
で、アクリルポリマー系に最もしばしば使用される。
グリーンテープ製造

未焼成グリーンテープは結合剤ポリマー、可塑剤およ
び溶剤の溶液中に分散された誘電体粒子および無機結合
剤のスラリーをポリプロピレン、マイラー（商標）ポリ
エステルフィルムまたはステンレス鋼のようなキャリア
上に流し込み、次に流し込んだスラリーをドクターブレ

ードの下に通すことにより流し込んだ膜の厚さを調節することにより製造される。このように、本発明で使用されるグリーンテープは、Usalaの米国特許4,536,535号により詳細に記載されている、上記のような慣用法により製造しうる。

本発明の方法で使用するグリーンテープはしばしば層の電氣的相互接続のためのパイア、位置合せ孔および素子およびチップ取付の便宜をはかる他の孔を含むであろうことは理解されよう。グリーンテープがそのような孔を含む場合でも本方法はX-Y収縮の低減に依然として効果的であることが見出された。

或場合にはグリーンテープは、焼成されたグリーンテープに熱伝導性または引張強さのような特別の性質を与えるためにセラミック繊維のような充填材を含有しうる。本発明は主として、セラミックグリーンテープの層から作られたグリーンセラミック体の焼成に関して開発されそして記載したが、本発明は注型または成形 (molded) セラミック部品のような異形非平面物体の焼成中のX-Y収縮の低減にも使用しうることは理解されよう。剥離層

本発明の方法で使用するための剥離層は固体有機ポリマー結合剤中に分散させた非金属粒子からなる。前記のように、剥離層中の非金属粒子は焼成条件において焼成される基材の無機結合剤よりも低い焼結温度を有することおよび剥離材料上の無機結合剤の濡れ角および無機結合剤の粘度は剥離層中への結合剤浸透が前記限度内であるようなものであることが好ましい。従って剥離層の無機固体成分の組成はやはり、前記基準が満たされる限り、臨界的ではない。従っていかなる非金属無機物質も、それが焼成中に焼結を受けない限り、そして剥離テープ上の無機結合剤の濡れ角および無機結合剤の粘度が焼成プロセス中に無機結合剤が焼結を受ける際剥離層中への無機結合剤の浸透が好ましい限度内である限り使用しうる。多くの場合、剥離層の固体成分はグリーンテープのセラミック固体成分と同じ組成のものであるのが好都合であろう。しかし、ガラスのような非セラミック材料も、その軟化点が充分に高くセラミックグリーンテープの存在下で焼成される際焼結を受けない限り使用しうる。

剥離層はグリーンテープかまたは厚膜ペーストの形で、または噴霧法により適用しうる。どの形で適用するかに拘りなく、焼成中のX-Y収縮の充分な抑制を得ることができ、更にはX-Y収縮の完全な排除を得ることができるためには、該層が可撓性であることが重要である。一般に、グリーンテープに適するのと同じ結合剤ポリマーが剥離層に、それがグリーンテープとして適用される場合適するであろう。

ここで使用する用語“厚膜”および“厚膜ペースト”は有機媒質中の微粉碎固体の分散体を指し、該分散体はペースト稠度のものでありそしてそれを慣用のスクリー

ン印刷により適用することを可能にするレオロジーを有する。このペースト用の有機媒質は通常、溶剤中に溶解した液体結合剤ポリマーおよび種々のレオロジー剤からなり、それらのすべては焼成プロセス中に完全に熱分解しうる。これらペーストは性質が電気低抗生かまたは導電性、そしてある場合には誘電性でさえあってもよい。それら組成物は機能性固体が焼成中に焼結されるかどうかによって、無機結合剤を含有しても、またはしなくてもよい。厚膜ペーストに使用されるタイプの慣用の有機媒質は剥離層にも適する。適当な有機媒質のより詳細な議論はUsalaの米国特許第4,536,535号中に見出しうる。

剥離層を焼成した時にその中に相互連通多孔性が形成されることを保証するために、剥離層が非金属無機固体を少なくとも10重量%、好ましくは少なくとも20%含有することが重要である。しかし剥離層は該固体を約50容量%以上含有すべきでなく、好ましくは約40%以上含有すべきでない。

プロセス変数

焼成工程は好ましくはセラミックグリーンテープの表面に垂直な圧力下に行う。必要な加圧量は全く固有的であり、特定の範囲に限定する必要はない。その理由は、圧力は焼成中のグリーンテープ固体の実質的量のバルク流れを避けるという特別の根拠に基づいて調節しなければならぬということである。与えられた系に適当な圧力は従って、焼成工程中のグリーンテープ固体のレオロジーに依存する。粒度、無機結合剤とセラミック固体の比、および結合剤粘度のような因子は焼成中のグリーンテープのレオロジーに大いに影響する。バルク流れ現象は、もし起こるとすれば焼成工程の焼結相中に起こりそして観察により見つけうる。

本発明の方法の焼成サイクルもやはりグリーンテープおよび剥離層の両方の中に含まれる固体の物理的特性に固有的であり、そしてまた材料を焼成する炉またはキルンの能力によって制限される。多くの適用における代表的焼成サイクルは集積体を毎分3℃の速度で600℃に加熱し、次に毎分5℃の速度で850℃のピーク温度に加熱し、集積体のピーク温度で30分間維持し、次に炉を止めて集積体を冷却することである。代表的商業ベースの装置では、材料の焼成特性はそれらが利用しうる炉またはキルンの性能特性に適するように選ばれる。焼成は勿論バッチ式、間欠的または連続的に行うことができる。

焼成が完了すると、剥離層は結合剤が層から完全に揮発してしまっているの、粒子がファンデルワールス力により弱くしか結合していない多孔質層の形で存在する。この層はほとんど結着強度がないので、ブラシ掛けにより容易に除去しうる。この層は小板および粉末の形で落ちる傾向がある。この焼成した剥離層の除去はほとんど機械的エネルギーを必要としないことにより特徴付けられ、そして確かにホットプレス成形を用いる従来技術の方法では必要な研削は必要でない。

本発明は、1またはそれ以上の誘電体層がその上に印刷された抵抗器または導電性線または両方といった厚膜電気機能性パターンを有するより複雑な多層系にしばしば使用される。このような場合、誘電性および電気機能性層は順次焼成できまたはそれらは同時焼成できる。上記系を同時焼成する場合、焼成温度プロファイルおよび／または誘電性層と電気機能性層の成分は、すべての層の有機媒質が完全に揮発しそしてそれぞれの層の無機結合剤が充分焼結するように選ばなければならない。ある場合には、厚膜金属化の導電性相も焼結することが必要でありうる。これら関連する性質を有する成分の選択は勿論厚膜技術の熟練の範囲内である。

既に予備焼成された基材上にグリーン部品を拘束焼結する場合、試験結果はグリーン状態かまたは既に予備焼成された状態で基材に結合された金属導体を、金属化路の周囲のグリーン材料中の亀裂発生を誘発することなく収容しうることを示した。

試験法

接触角：重力下に平滑固体表面上に置かれた液滴が取る平衡形状は次の3つの表面張力の機械的力の平衡により決定される：液体蒸気界面の δ (LV)；液体-固体界面の δ (SL)；および固体-蒸気界面の δ (SV)。接触角は理論的には液滴容積には依存せず、そして基材と試験液体の間の相互作用または結晶化の不在下では、温度および平衡にある固体、液体および蒸気相のそれぞれの性質にのみ依存する。接触角測定は固体表面の湿潤性を決定する正確な方法である。というのは液体が広がり固体表面を濡らす傾向は接触角が小さくなるに従い増大するからである。

図面の簡単な説明

第1図は可撓性剥離層をセラミックグリーンテープの片面にのみ取付けた本発明の方法の構成要素の配置を概略的に示す。

予備焼成したセラミック基材3（金属化前または無し）およびセラミックグリーンテープ5を真直にして一緒に積層し、剛性支持ダイ1の上に置く。可撓性剥離層7をグリーンテープ5の露出面に積層するか、さもなければそれに近接して位置させてもよく、そして形成された集積体のための上方圧力支持面を多孔板9が提供する。次に集積体を炉中に上方および下方支持ダイ、それぞれ

第2図はセラミックグリーンテープの両面に可撓性剥離層を取り付けた本発明の方法の構成要素の配置を概略的に示す。

セラミックグリーンテープ5の両面に可撓性剥離層7および7aを積層する。このように積層したグリーンテープ5を剛性多孔板9の上に置きそして上記集積体の上に第2の多孔板9aを置く。次に多層集積体を炉中に入れ、

そしておもり11および11aの適当な荷重をその上にかけ、集積体の焼成中に均一な下向圧力を加える。

第3図は第1図に示すようにセラミックグリーンテープの片面にのみ可撓性剥離層を取り付ける本発明の方法の順次工程を概略的に示す。改良箱型炉を使用してパッケージを焼成サイクル中34ないし138kPaの圧力で一軸（z-方向）圧縮した。

実施例

実施例1～7

- 以下の一連の実験は本発明の方法が焼成中の放射方向収縮（即ちX-Y収縮）を排除しそして狭い寸法許容差で多層パッケージを製造する手段を提供することを示すために行った。これら実施例は本方法により提供される正確な線寸法制御を示す。この実験で測定した試料は、以下に概略記載した手順に従いDu Pont Green Tape（誘電率～6）およびLow K Du Pont Green Tape（誘電率～4）から製造した。焼成中の線寸法変化の測定に用いた技法も概記する。

- 試料は誘電体テープのブランク層を切断し、個々の誘電体テープ層の上に導体を金属化でスクリーン印刷し、そして金属化した層を低い温度および圧力で積層して未焼成モノリス多層体を形成させることを含む標準的多層Du Pont Green Tape加工技法により製造した。次に未焼成誘電体部品の表面上に剥離テープを置き、そしてこの複合構造体を本発明の方法に従って焼成した。

- まず、テープから3"×3"ブランク層を切り取り、そしてDu Pont 6142 Ag導体金属化を用いて、適当な場合にはクロスハッチされた試験パターンで、スクリーン印刷した。試験パターンは高密度導体パターンを模写するように設計された。個々の層を一緒に20.6MPaで70℃で10分間積層した。積層したモノリスの表面上に0.1mm剥離テープを3層置いた。未焼成剥離テープ/回路部品をAl₂O₃多孔板およびHanes Alloy支持ダイ間に置いた。次に拘束組立体全体を、外部荷重適用のための押棒を後から取り付けたFisher箱型炉中で加熱した。Du Pont Green Tape試験片は3℃/分で600℃に、5℃/分で850℃に加熱し、そして850℃で0.5時間保持した。Low K Du Pont Green Tape試験片は3℃/分で600℃に、5℃/分で925℃に加熱し、そして925℃で0.5時間保持した。138kPaの圧力を一軸的に加熱サイクル中ずっと適用した。ある場合には誘電体テープ層および剥離テープ層を1つの処理工程で積層して多層誘電体/剥離テープ複合体を形成させるのがより望ましいことがある。剥離テープの層の数も変えうる。典型的には剥離テープの3ないし4層が用いられる。試料は剛性基材に焼結結合しなかった。

- 焼成中に線寸法変化（これは多層パッケージに要求される許容誤差に合致する）を精密かつ正確に測定するためにフォトリソグラフィ法を用いて、25μm線幅の25Auクロスハッチの比較的高解像力パターンを7.62cm×7.62cm

ブランク誘電体テープ層の表面に単純な5.08cm×5.08cmマトリックスとして配置した(2.54cm×5.08cm試料には2.54cm×5.08cmマトリックスを適用した)。クロスハッチマトリックスを焼成の前および後に光学顕微鏡で調べた。マトリックス内の個々のクロスハッチの位置を計数化しそしてコンピュータメモリに記録した。コンピュータを使用して精密X-Y表を駆動し、マトリックスをラスタースしそして部品の表面上の個々のクロスハッチ間の直線距離を±0.254mmの精度まで計算した。第1表に挙げた7つの試料構成の各々につき合計20のランダムな線寸法変化を測定し、そして各試料構成につき2つの試料片を測定した。

第1表は平均線寸法変化 $\Delta 1/l_0$ を示し、ここで $\Delta 1$ は焼成の結果生じた2つの選ばれたクロスハッチの間の直線距離の変化であり、そして l_0 はそれらの間の最初の直線距離である。“交互”は試料中の個々のテープ層の方向配置を示す。ドクターブレード流し込み中、粒子はマシン方向にそれら自身整列する傾向を有し、これは焼成中の収縮に影響することが示されている。従って流し込みの影響を最小にするために個々のテープ層の流し込み方向を交互させるのがしばしば望ましい。

第 1 表

| 実施例No | 試料構成 | 収縮 $\Delta 1/l_0$ | 標準偏差 |
|-----------------------|---------------------------|----------------------|----------|
| Green Tape, k~6 | | | |
| 1 | 5.08cm×5.08cm、8層、交互、金属無し | 0.002425 | 0.000560 |
| 2 | 5.08cm×5.08cm、8層、非交互、金属無し | 0.002272 | 0.000586 |
| 3 | 5.08cm×5.08cm、8層、交互、2層の金属 | 0.001865 | 0.000570 |
| 4 | 5.08cm×5.08cm、8層、交互、6層の金属 | 0.002407 | 0.000631 |
| 5 | 2.54cm×5.08cm、8層、交互、金属無し | 0.002391 | 0.000465 |
| 6 | 2.54cm×5.08cm、8層、非交互、金属無し | 0.002393 | 0.000746 |
| Low K Green Tape, k~4 | | | |
| 7 | 5.08cm×5.08cm、8層、交互、金属無し | 0.000300 | 0.000555 |

kが高い方のグリーンテープで測定された0.2%収縮は大部分材料の熱膨張の影響によるもので、焼結の影響に帰せられるものではない。この結果は、いくつかの試料構成についておよび2つの異なる材料系について焼成中の収縮が事実上排除されること、および線寸法を従来達成できなかった程度の精度まで制御しうることを示す。この結果はまた、試料の幾何学的特性および金属化密度が収縮挙動に影響しないことを示す。比較のため、典型的な自由焼結した(即ち拘束しなかった)多層Du Pont Green Tape部品は0.12の $\Delta 1/l_0$ および±0.002の誤差を有し、収縮は部品の幾何学的特性および導体金属密度により大いに影響される。本方法は処理中のこのよう

な狭い寸法許容差を提供するので、この技法により多層部品を作る場合、寸法制御は重要な問題ではない。

誘電体テープを剛性基材上で焼結したり、または誘電体層の間に金属導体路を埋設するといった非類似材料を結合するような実際の拘束焼結適用においては、亀裂および他の傷がプロセス中に生じうる。拘束焼結中、亀裂は従来の焼結中に起こるのと同じ理由の多くにより起こり得、そして焼結粒圧力の若干の適用が多くの場合亀裂を排除しうるが見出された。

10 拘束焼結中の亀裂を排除するために、粘度分布および組成がわかっている充分特性決定された出発材料を用意して傷のない最終部品を確保することが重要である。このことは標準的セラミック加工方法論で認められている。この誘電体と導体金属を結合する場合のように、異なる焼結特性のグリーン材料を結合する場合は、材料を同様の時間、温度および収縮で焼結するように選ぶことができ、これは亀裂発生の可能性を低下させる。他方、誘電体グリーンテープを剛性基材上で焼結する場合は、焼結中焼結する誘電体テープに張力がかかる。というのは基材は剛性でありそして誘電体は試料の平面内で収縮する傾向であるからである。更に、誘電体テープがキャビティを含む場合(集積回路素子が剛性基材上のキャビティ内に装填されるであろう)、キャビティの隅は応力集中因子として作用し、ある応力条件下ではキャビティの隅に亀裂が生ずるであろう。従って、未焼結テープは比較的引張に弱いので処理中に焼結する粉末に張力がかかるのを避けるために、好ましくは剛性基材の熱膨張係数と焼結するテープの熱膨張係数を調和させるべきであり、一層好ましくは焼結するテープの熱膨張係数を剛性

30 基材の熱膨張係数より大きくすべきである。誘電体グリーンテープを剛性基材上で焼結する他のアプローチは、剥離テープの熱膨張係数を焼結する誘電体テープの熱膨張係数より小さくすることである。これは焼結中誘電体テープを圧縮下におく効果を有する。誘電体テープを(剛性基材上ではなく)そのみで拘束焼結させる場合、剥離テープの熱膨張係数を焼結する誘電体テープの熱膨張係数より小さくして圧縮力を得るのがやはり望ましい。

50 圧力荷重適用も亀裂発生に影響することが見出された。剛性基材上で誘電体を焼結する場合、時にはプロセスサイクルの結合剤除去(火での追い出し)部分では荷重を取り去り、焼結部分ではそれを適用するのが望ましい。結合剤除去中、部品は収縮する(典型的には<5)。これはセラミック粉末に張力をかけ、そして特にキャビティの場合、亀裂を生じうる。結合剤除去相中に荷重を適用しないことにより、応力および亀裂発生が低減される。他のアプローチは実質的に結合剤除去中、荷重を増大させることである。これはサイクルの結合剤除去部分中に部品が収縮するのを防ぎ、従って応力および亀裂発生を減少させる効果を有する。焼成工程の結合剤

追出相が完結する温度はグリーンテープに使用する個々の結合剤の熱分解特性に従って変わるであろう。大部分の有機結合剤では、火での追い出しは350～400℃でほぼ完了し、そして焼成温度が500℃に達する時迄には確実に完了する。

圧力荷重に依らない他の方法は部分昇温中の加熱速度を増大させることである。これはプロセスの結合剤追い出しと焼結サイクルを重複させる効果を有し、これは部品中の亀裂発生を減少させることが見出された。

本発明の要旨およびその実施態様を以下に要約して示す。

1. a. 揮発させうる固体ポリマー結合剤中に分散させたセラミック固体および焼結しうる無機結合剤の微粉碎粒子の混合物を含むグリーンセラミック体を用意し；

b. グリーンセラミック体の表面に、下記非金属無機固体を基準にして少なくとも10容量%の揮発させうるポリマー結合剤を含む揮発させうる有機媒質中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子を含む可撓性剥離層を適用し、但し焼結しうる無機結合剤の浸透は50 μ m以下であり、ここで浸透は式

$$l^2 = \frac{4 \gamma_{LV} \cos \theta}{\eta_L} \frac{t}{r}$$

(式中、tは時間であり、rは気孔通路半径であり、

(1 - ρ)は多孔質層の密度であり、 γ_{LV} は液体／蒸気界面エネルギーであり、 $\cos \theta$ は固体液体接触角であり、 η_L はガラス液体の粘度である)

により定められる、グリーンセラミック体の焼結しうる無機結合剤成分の剥離層材料中への浸透の長さlであり；

c. 剥離層の露出面に垂直な一方向圧力を維持しつつ、集積体を、グリーンテープおよび剥離層の両方からのポリマー結合剤の揮発と、焼結テープの放射方向バルク流れを生じさせることなしのグリーンテープ中の無機結合剤の焼結と、剥離層中に相互連通多孔性の形成とを行うに充分な温度および時間で焼成し；

d. 焼成した集積体を冷却し；

e. 冷却した集積体から圧力を解放し；そして

f. 焼結したセラミックグリーンテープの表面から多孔質剥離層を除去する

順次工程を含む、グリーンセラミック体の焼成中のX-Y収縮を減少させる方法。

2. 無機結合剤が無定形の結晶化性ガラスである前項1の方法。

3. 無機結合剤が無定形の熔化性ガラスである前項1の方法。

4. 剥離層の非金属固体上での無機結合剤の接触角が60度より大きい前項1の方法。

5. 焼結しうる無機結合剤の粘度が少なくとも 1×10^4 Pa·s (1×10^5 ポイズ)である前項1の方法。

6. 焼成した剥離層の相互連通気孔容積が焼成した剥離層の全容積の少なくとも10%である前項1の方法。

7. ポリマー結合剤の揮発完了直後に初めて単方向圧力を適用する前項1の方法。

8. グリーンテープ中の無機結合剤の焼結開始直後に初めて単方向圧力を適用する前項1の方法。

9. 剥離層中の非金属無機固体の焼結温度がグリーンセラミック体中の無機結合剤の焼結温度よりも少なくとも50℃高い前項1の方法。

10. グリーンセラミックテープ中の無機結合剤の焼結温度が600～900℃である前項9の方法。

11. 剥離層中の非金属無機固体がセラミック固体である前項1の方法。

12. 剥離層中のセラミック固体が Al_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 、 MgO 、 ZrO_2 およびそれらの混合物から選ばれる前項11の方法。

13. グリーンセラミック体および剥離層の両方中のセラミック固体がアルミナである前項11の方法。

14. グリーンセラミック体が1またはそれより多い層のセラミックグリーンテープである前項1の方法。

15. グリーンテープ中のセラミック固体が Al_2O_3 、 SnO_2 およびそれらの混合物および前駆体から選ばれる前項14の方法。

16. グリーンテープのセラミック固体および無機結合剤含量がセラミックグリーンテープの30～70容量%でありそして剥離層の非金属無機固体含量が剥離層の10～50容量%である前項14の方法。

17. グリーンテープおよび剥離層中の固体の平均粒度が1～20 μ mであり、1 μ m以下の粒度を有する粒子が30容量%以下である前項14の方法。

18. 焼成の前に未焼成グリーンテープの露出面を予備焼成した平板セラミック基材に積層する前項14の方法。

19. セラミックグリーンテープの露出面を平板セラミック基材の両面に積層する前項18の方法。

20. 基材の少なくとも1つの表面が導電性パターンを含む前項18または19の方法。

21. グリーンテープの少なくとも1つの層がその上に印刷された厚膜電気機能性ペーストの未焼成パターンを有し、そして集積体を同時焼成する前項14の方法。

22. 厚膜電気機能性ペーストが導体である前項21の方法。

23. 厚膜電気機能性ペーストが抵抗器である前項21の方法。

24. 焼成したテープに、剥離層除去後、厚膜導電性パターンを適用し、そしてこのパターンを焼成してそこからの有機媒質の揮発およびその中の導電性固体の焼結を行う前項14の方法。

25. パターン中の導電性物質が銅またはその前駆体である前項24の方法。

26. パターン中の導電性物質が貴金属またはその混合物または合金である前項24の方法。

27. 貴金属が金または金合金である前項26の方法。

21

28. 揮発させうる固体ポリマー結合剤中に分散させたセラミック固体および焼結しうる無機結合剤の微粉碎粒子の混合物を含むセラミックグリーンテープの表面に、非金属無機固体の微粉碎粒子をこの非金属無機固体の少なくとも10容量%の揮発させうる固体ポリマー結合剤中に分散させてなる付着性剥離層を付着させた焼結しうる無機結合剤の剥離層中への浸透が $50\mu\text{m}$ 以下である、複合セラミックグリーンテープ。

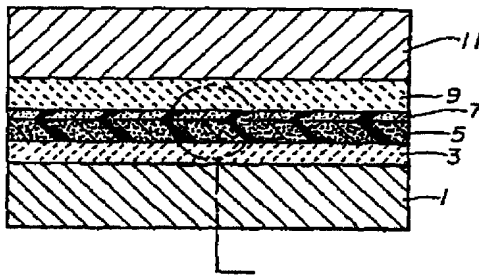
29. その少なくとも1つの表面に印刷された厚膜電気機能性ペーストの未焼成パターンを有する前項28の複合グリーンテープ。

30. 厚膜パターンがグリーンテープの剥離層側に印刷される前項29の複合グリーンテープ。

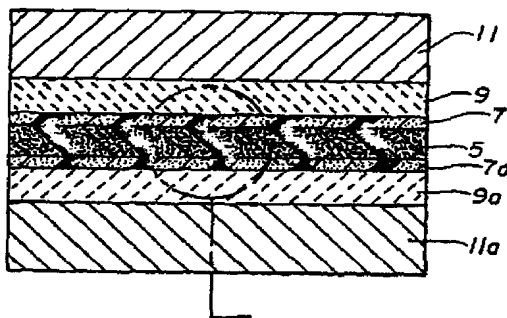
31. 厚膜パターンが導電性である前項30の複合グリーンテープ。

32. 厚膜パターンが抵抗器である前項30の複合グリー

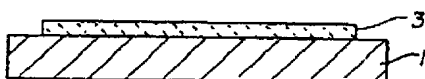
【第1 a 図】



【第2 a 図】



【第3 a 図】



22

ンテープ。

33. その上に印刷された抵抗器および導体の両方のパターンを有する前項29または30の複合グリーンテープ。

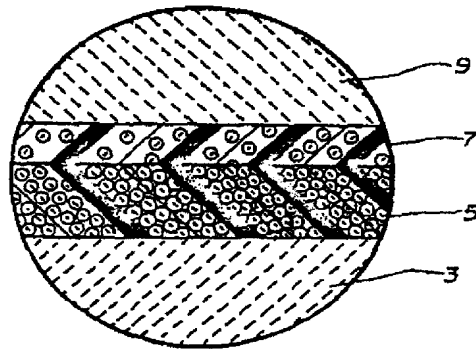
34. a. セラミックグリーンテープの少なくとも1つの表面に、揮発性有機溶剤に溶解した固体ポリマー結合剤を含む揮発させうる有機媒質中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子を含む剥離層を適用し；そして

b. 有機溶剤を蒸発により除去する

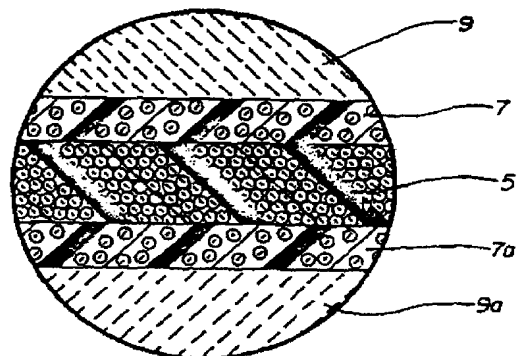
順次工程を含む、前項28の複合セラミックグリーンテープの製造方法。

35. セラミックグリーンテープの少なくとも1つの表面に、揮発させうるポリマー結合剤中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子を含む剥離層テープを積層することを含む、前項34の複合セラミックグリーンテープの製造方法。

【第1 b 図】



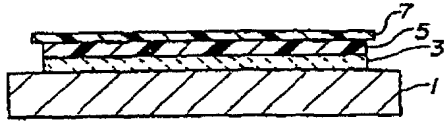
【第2 b 図】



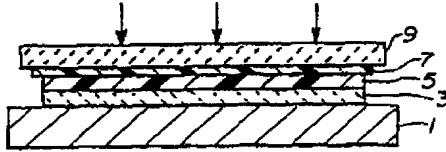
【第3 b 図】



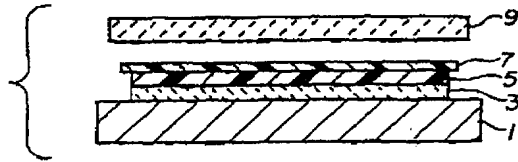
【第 3 c 図】



【第 3 d 図】



【第 3 e 図】

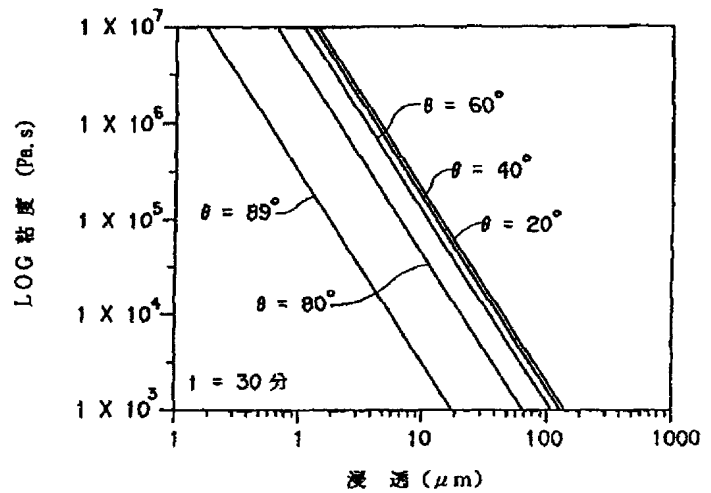
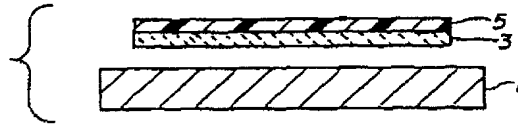


【第 3 f 図】



【第 4 図】

【第 3 g 図】



フロントページの続き

(72) 発明者 シエイフアー, ダニエル・ティー
アメリカ合衆国デラウェア州 19702.
ニューアーク, オークウッドサークル 7

(56) 参考文献 特開 昭59-50079 (J P, A)
特開 昭63-85056 (J P, A)